

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-230069

(43)Date of publication of application : 24.08.2001

(51)Int.Cl.

H05B 33/02

H05B 33/10

H05B 33/14

H05B 33/22

(21)Application number : 2000-187947

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 22.06.2000

(72)Inventor : TADA HIROSHI  
ODA ATSUSHI  
ISHIKAWA HITOSHI  
AZUMAGUCHI TATSU  
MORIOKA YUKIKO

(30)Priority

Priority number : 11348616

Priority date : 08.12.1999

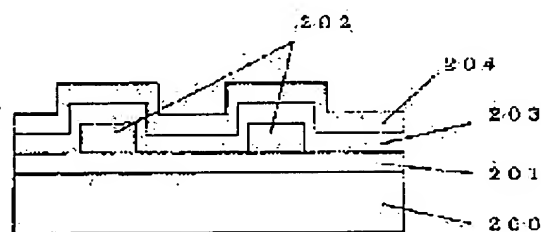
Priority country : JP

## (54) ORGANIC EL ELEMENT AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high efficiency organic electroluminescent element.

SOLUTION: An organic EL element comprises a pair of electrode 201, 204, of which at least one is made of metallic electrode, holding one or plural layers of organic film layers 203 in between. The luminous region made of reunited positive holes and electrons is placed more than 100 nm apart from the metallic electrode and a cyclic structure 202 is formed to the parallel direction of the surface of the substrate 200.



BEST AVAILABLE COPY

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3503579

[Date of registration] 19.12.2003

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-230069  
(P2001-230069A)

(43) 公開日 平成13年8月24日 (2001.8.24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード <sup>*</sup> (参考)
H 0 5 B 33/02		H 0 5 B 33/02	3 K 0 0 7
33/10		33/10	
33/14		33/14	A
33/22		33/22	B

審査請求 有 請求項の数14 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-187947 (P2000-187947)  
(22) 出願日 平成12年6月22日 (2000.6.22)  
(31) 優先権主張番号 特願平11-348616  
(32) 優先日 平成11年12月8日 (1999.12.8)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004237  
日本電気株式会社  
東京都港区芝五丁目7番1号  
(72) 発明者 多田 宏  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内  
(72) 発明者 小田 敦  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内  
(74) 代理人 100096231  
弁理士 稲垣 清

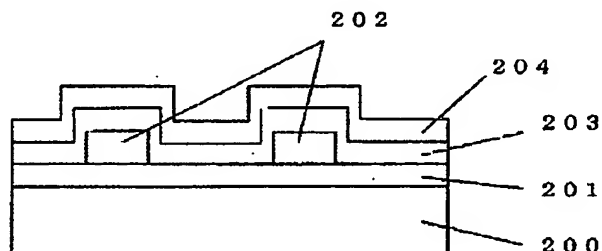
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高効率の有機EL素子を提供する。

【解決手段】 1層又は複数層の有機薄膜層203を少なくとも一方が金属電極である一対の電極201、204で挟持してなる有機EL素子において、正孔と電子の再結合発光領域が金属電極から100nm以上離れており、かつ基板200面に平行な方向に周期構造202が形成されていることを特徴とする有機EL素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 1層又は複数層の有機薄膜層を少なくとも一方が金属電極である一対の電極で挟持してなる有機EL素子において、正孔と電子の再結合発光領域が前記金属電極から100nm以上離れており、かつ基板面に平行な方向に周期構造が形成されていることを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】 前記金属電極から発光層が100nm以上離れていることを特徴とする請求項1に記載の有機EL素子。

【請求項3】 陽極が透明電極であり、かつ陰極が金属電極であることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機EL素子。

【請求項4】 電子輸送材料と金属との混合層を発光層と陰極との間に挿入していることを特徴とする請求項3に記載の有機EL素子。

【請求項5】 1層又は複数層の有機薄膜層を少なくとも一方が透明電極である一対の電極で挟持してなるとともに、有機薄膜層よりも屈折率の高い高屈折率層が設けられており、かつ、基板面に平行な方向に周期構造が形成されている有機EL素子の製造方法であって、金属化合物を含む前駆体を分散させた塗液を塗布した後に固化することによって前記高屈折率層を形成することを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【請求項6】 前記透明電極が有機薄膜層よりも屈折率の高い高屈折率層であることを特徴とする請求項5に記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項7】 基板、透明電極、有機薄膜層、対向電極の順に形成され、かつ、前記基板と前記透明電極との間に有機薄膜層よりも屈折率の高い高屈折率層が挿入されていることを特徴とする請求項5又は6に記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項8】 基板面に平行な方向の周期構造が前記高屈折率層に形成されていることを特徴とする請求項5～7のいずれか1項に記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項9】 レプリカ法により前記高屈折率層に周期構造を形成することを特徴とする請求項8に記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項10】 前記高屈折率層に接して、微小球を分散させて周期構造をなしている層が挿入されていることを特徴とする請求項5～7のいずれか1項に記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項11】 正孔と電子の再結合発光領域が金属電極から100nm以上離れていることを特徴とする請求項5～10のいずれか1項に記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項12】 金属電極から発光層が100nm以上離れていることを特徴とする請求項11に記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項13】 陽極が透明電極であり、かつ陰極が金

属電極であることを特徴とする請求項11又は12に記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項14】 電子輸送材料と金属との混合層を発光層と陰極との間に挿入していることを特徴とする請求項13に記載の有機EL素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機EL素子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子は、電界を印加することにより、陽極より注入された正孔と陰極より注入された電子との再結合エネルギーにより蛍光性物質が発光する原理を利用した自発光素子である。C. W. Tangらによる積層型素子による低電圧駆動有機EL素子の報告(C. W. Tang, S. A. VanSlyke, アプライドフィジックスレターズ(Applied Physics Letters)、51巻、913頁、1987年など)がなされて以来、有機材料を構成材料とする有機EL素子に関する研究が盛んに行われている。Tangらは、トリス(8-キノリノール)アルミニウムを発光層に、トリフェニルジアミン誘導体を正孔輸送層に用いている。積層構造の利点としては、発光層への正孔の注入効率を高めること、陰極より注入された電子をブロックして再結合により生成する励起子の生成効率を高めること、発光層内で生成した励起子を閉じこめることなどが挙げられる。この例のように有機EL素子の素子構造としては、正孔輸送(注入)層、電子輸送性発光層の2層型、又は正孔輸送(注入)層、発光層、電子輸送(注入)層の3層型等がよく知られている。こうした積層型構造素子では、注入された正孔と電子の再結合効率を高めるため、素子構造や形成方法の工夫がなされている。

【0003】しかしながら、有機EL素子においてはキャリア再結合の際にスピン統計の依存性より一重項生成の確率に制限があり、したがって発光確率に上限が生じる。この上限の値はおよそ25%と知られている。さらに、有機EL素子においてはその発光体の屈折率の影響のため、臨界角以上の出射角の光は全反射を起こし外部に取り出すことができない。このため発光体の屈折率が1.6とすると、発光量全体の20%程度しか有効に利用できず、エネルギーの変換効率の限界としては一重項生成確率を併せ全体で5%程度と低効率とならざるをえない(筒井哲夫「有機エレクトロルミネッセンスの現状と動向」、月刊ディスプレイ、vol. 1、No. 3、p11、1995年9月)。発光確率に強い制限の生じる有機EL素子においては、光の取り出し効率は致命的ともいえる効率の低下を招くことになる。

【0004】この光の取り出し効率を向上させる手法としては、従来無機エレクトロルミネッセンス素子など

の、同等な構造を持つ発光素子において検討されてきた。例えば、基板に集光性を持たせることにより効率を向上させる方法(特開昭63-314795)や、素子の側面等に反射面を形成する方法(特開平1-220394)が提案されている。しかしながら、これらの方法は、発光面積の大きな素子に対しては有効であるが、ドットマトリクスディスプレイ等の画素面積の微小な素子においては、集光性を持たせるレンズや側面の反射面等の形成加工が困難である。さらに、有機EL素子においては発光層の膜厚が数 $\mu\text{m}$ 以下となるため、テーパ状の加工を施し素子側面に反射鏡を形成することは現在の微細加工の技術では困難であり、大幅なコストアップをもたらす。また、基板ガラスと発光体との間に中間の屈折率を持つ平坦層を導入し、反射防止膜を形成する方法(特開昭62-172691)もあるが、この方法は前方への光の取り出し効率の改善の効果はあるが、全反射を防ぐことはできない。したがって、屈折率の大きな無機エレクトロルミネッセンスに対しては有効であっても、比較的低屈折率の発光体である有機EL素子に対しては大きな改善効果を上げることはできない。

【0005】したがって、有機EL素子に有用な光の取り出し方法は未だ不十分であり、この光の取り出し方法の開拓が有機EL素子の高効率化に不可欠である。そこで、光の取り出し効率を向上させるために回折格子を構成要素とした有機EL素子が特開平11-283751号公報に開示されている。この手法により有機EL素子の光の取り出し効率が向上し、素子の発光効率が向上している。しかし、この場合にも光の取り出し効率は十分に高くなってはいない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した事情に鑑みてなされたもので、その目的は、高効率の有機EL素子及びその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は鋭意検討を行った結果、本発明を得るに至った。すなわち、本発明は、次に示される(1)～(4)の有機EL素子、及び、(5)～(14)の有機EL素子の製造方法である。

【0008】(1)1層又は複数層の有機薄膜層を少なくとも一方が金属電極である一対の電極で挟持してなる有機EL素子において、正孔と電子の再結合発光領域が前記金属電極から100nm以上離れており、かつ基板面に平行な方向に周期構造が形成されていることを特徴とする有機EL素子。

【0009】(2)前記金属電極から発光層が100nm以上離れていることを特徴とする(1)の有機EL素子。

【0010】(3)陽極が透明電極であり、かつ陰極が金属電極であることを特徴とする(1)又は(2)の有機EL素子。

機EL素子。

【0011】(4)電子輸送材料と金属との混合層を発光層と陰極との間に挿入していることを特徴とする

(3)の有機EL素子。

【0012】(5)1層又は複数層の有機薄膜層を少なくとも一方が透明電極である一対の電極で挟持してなるとともに、有機薄膜層よりも屈折率の高い高屈折率層が設けられており、かつ、基板面に平行な方向に周期構造が形成されている有機EL素子の製造方法であって、金属化合物を含む前駆体を分散させた塗液を塗布した後に固化することによって前記高屈折率層を形成することを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【0013】(6)前記透明電極が有機薄膜層よりも屈折率の高い高屈折率層であることを特徴とする(5)の有機EL素子の製造方法。

【0014】(7)基板、透明電極、有機薄膜層、対向電極の順に形成され、かつ、前記基板と前記透明電極との間に有機薄膜層よりも屈折率の高い高屈折率層が挿入されていることを特徴とする(5)又は(6)の有機EL素子の製造方法。

【0015】(8)基板面に平行な方向の周期構造が前記高屈折率層に形成されていることを特徴とする(5)～(7)の有機EL素子の製造方法。

【0016】(9)レプリカ法により前記高屈折率層に周期構造を形成することを特徴とする(8)の有機EL素子の製造方法。

【0017】(10)前記高屈折率層に接して、微小球を分散させて周期構造をなしている層が挿入されていることを特徴とする(5)～(7)の有機EL素子の製造方法。

【0018】(11)正孔と電子の再結合発光領域が金属電極から100nm以上離れていることを特徴とする(5)～(10)の有機EL素子の製造方法。

【0019】(12)金属電極から発光層が100nm以上離れていることを特徴とする(11)の有機EL素子の製造方法。

【0020】(13)陽極が透明電極であり、かつ陰極が金属電極であることを特徴とする(11)又は(12)の有機EL素子の製造方法。

【0021】(14)電子輸送材料と金属との混合層を発光層と陰極との間に挿入していることを特徴とする(13)の有機EL素子の製造方法。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。有機EL素子は、有機層を一対の対向電極で挟んだ構成をしている。通常、発光の取り出しのために片側の電極にはITO等の透明電極を用いており、もう一方の電極は金属電極となっているのが一般的である。この構成において、EL発光した光が有機層中を導波するとき、金属電極からの伝搬損失を受ける(「光集積回路」, 西

原浩等著、オーム社)。これは、一般に光波長の領域では、金属中における電荷の慣性効果によって金属は誘電率が負でかつ損失の大きい誘電体としてふるまうからである。出射角が $0^\circ$ に近い発光成分は、金属電極の近傍を通る距離が短いため伝搬損失の影響は小さいが、出射角が大きい成分は金属電極の近傍を通る距離が長いために伝搬損失の影響が大きい(図1)。図1において、100はITO基板、101は有機膜、102は陰極を示している。出射角がある程度以上大きくなると、空気との境界面で全反射してしまうために閉じ込められてしまい、さらに金属電極の伝搬損失の影響は大きくなる。

【0023】このように、有機EL素子においては出射角の大きい発光成分を効率よく外部に取り出すことが光取り出し効率の向上につながる。そこで本発明においては、EL発光領域と金属電極との距離を離す構成とすることによって発光場所を金属電極から離し、さらに基板面に平行な方向に周期構造をもたせることによって、効率よく外部に取り出す。このため、特に出射角の大きい発光成分が効率よく外部に取り出されることによって発光効率が向上する。本発明者は、鋭意検討を行った結果、発光領域と金属電極とを100nm以上離すことによって発光効率が向上することを見出した。

【0024】また、本発明において、金属電極から離れた位置に有機層よりも屈折率の高い高屈折率層を設けると、横方向に伝播するEL発光が高屈折率層に集中するために金属電極からの伝搬損失の影響が小さくなり、さらに基板面に平行な方向の周期構造によって効率的に外部に取り出すため、光取り出し効率が向上する。

【0025】高屈折率層を設けた場合にも、EL発光領域と金属電極との距離を離す構成とすることによって発光場所を金属電極から離し、さらに基板面に平行な方向に周期構造をもたせることによって、効率よく外部に取り出すことが有効である。このため、特に出射角の大きい発光成分が効率よく外部に取り出されることによって発光効率が向上する。

【0026】高屈折率層は以下のような条件が求められる。高屈折率層の厚さは、薄すぎるとEL発光を有効に閉じ込められないため50nm以上が好ましく、200nm以上であればより好ましい。また、高屈折率層の屈折率は有機層よりも高い必要があるが、具体的には1.7以上が好ましい。また、吸収によるロスを少なくするために透明である必要がある。このような条件の膜の形成をスパッタ法等の通常の蒸着法で行うと、膜厚と透明性との両立が困難であった。つまり、蒸着法では膜厚を厚くするほど膜の均一性が低下して透明性が低下するという問題があった。また、蒸着法では設備が大掛かりになり製造コストが非常に高くなってしまいう問題があった。

【0027】そこで、本発明においては、金属化合物を含む前駆体を分散させた塗液を塗布した後に固化するこ

とにより高屈折率層を形成することによって、上記のような条件を満たし、かつ製造コストを低減させることができることを見出した。具体的には、ゾルーゲル法、塗布熱分解法、有機酸塩法等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。このような方法により、厚膜を均一に形成でき、かつ製造コストが安いというメリットが得られる。

【0028】金属化合物を含む前駆体としては、公知のものが適用可能であるが、例えば金属アルコキシド、有機酸塩、金属錯塩、酸化物等が挙げられる。

【0029】本発明においては、塗液の塗布後に固化することによって膜を硬化させるが、このプロセスにおいて周期構造を形成した基板を当てて固化させることにより、基板のパターンを膜に転写することが可能である(レプリカ法)。基板に周期構造を形成することにより高屈折率層に周期構造が転写されるため、本発明の有機EL素子における周期構造を形成することが可能となる。固化後に周期構造を形成した基板を剥離すれば、周期構造を形成した高屈折率層が得られるが、周期構造を形成した基板として樹脂等を用い、高屈折率層に周期構造を形成した後に、溶剤処理又は高温処理等によって周期構造を形成した基板を溶解することも可能である。

【0030】また、前記高屈折率層に接して、微小球を分散させて周期構造をなしている層を挿入することが可能である。媒質と微小球の屈折率に差ができるように材料系を適宜選択することにより、屈折率差の周期構造を形成することができる。この場合、媒質と微小球のどちらの方が屈折率が大きくても構わない。微小球の径は、EL発光を効率良く取り出すために50nm～5μmが好ましい。

【0031】本発明に係る有機EL素子の素子構造は、電極間に有機層を1層あるいは2層以上積層した構造であり、その例として、陽極/発光層/陰極からなる構造、陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極からなる構造、陽極/正孔輸送層/発光層/陰極からなる構造、陽極/発光層/電子輸送層/陰極からなる構造等の構造が挙げられる。

【0032】通常、陽極を透明電極とし、陰極を金属電極として陽極側からEL発光を取り出すのが一般的であるが、この場合、発光領域と陰極との距離を離すことになる。発光層と陰極との間に電子輸送層を挿入している場合、電子輸送層の厚さを100nm以上にすることによって発光領域と陰極との距離を離すことができる。また、電子輸送層を、正孔や励起子のブロッキングをする層と電子輸送性のスペーサー層の2層又はそれ以上から構成することもできる。スペーサー層として導電性の高い材料を用いることによって、素子の駆動電圧をあまり高くすることなく発光領域と陰極との距離を離すことができる。陽極/正孔輸送層/発光層/陰極の素子構成の場合、発光層には発光性ととも電子輸送性を有する材

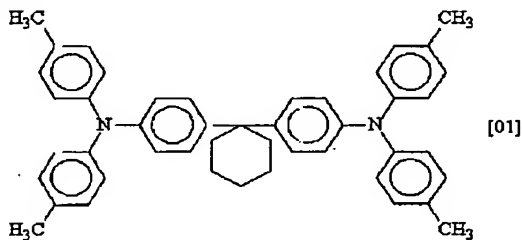
料が一般に用いられるが、この場合、発光層中の正孔輸送層近傍が正孔と電子の再結合発光領域となるため、発光層の膜厚を厚くすることによって発光領域は陰極から離れることになる。

【0033】陽極が金属電極である場合、発光領域と陽極とを離すことになる。発光層と陽極との間に正孔輸送層を挿入している場合、正孔輸送層の厚さを100nm以上にすることによって発光領域と陽極との距離を離すことができる。また、正孔輸送層を、電子や励起子のブロッキングをする層と正孔輸送性のスペーサー層の2層又はそれ以上から構成することもできる。スペーサー層として導電性の高い材料を用いることによって、素子の駆動電圧をあまり高くすることなく発光領域と陽極との距離を離すことができる。陽極／発光層／電子輸送層／陰極の素子構成の場合、発光層には発光性ととも正孔輸送性を有する材料が一般に用いられるが、この場合、発光層中の電子輸送層近傍が正孔と電子の再結合発光領域となるため、発光層の膜厚を厚くすることによって発光領域は陽極から離れることになる。

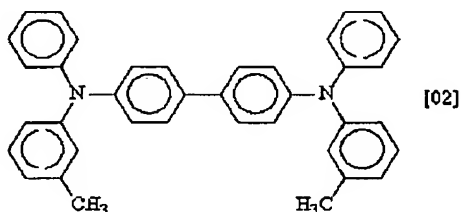
【0034】本発明に用いられる正孔輸送材料は特に限定されず、正孔輸送材料として通常使用されている化合物であれば何を使用してもよい。正孔輸送材料の具体例としては、例えば、下記のビス(ジ(p-トリル)アミノフェニル)-1,1-シクロヘキサン[01]、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン[02]、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(1-ナフチル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン[03]等のトリフェニルジアミン類や、スターバースト型分子([04]～[06]等)、ポリパラフェニレンビニレン誘導体やポリアニリン誘導体やポリチオフェン誘導体等の導電性高分子、等が挙げられる。

【0035】

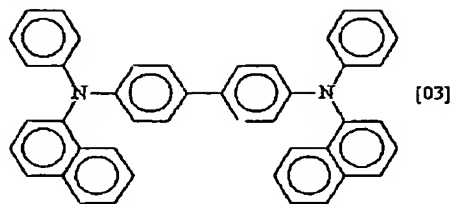
【化1】



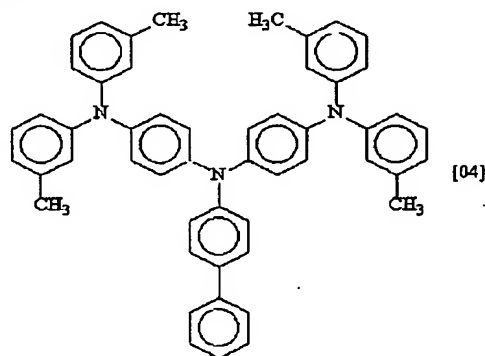
【化2】



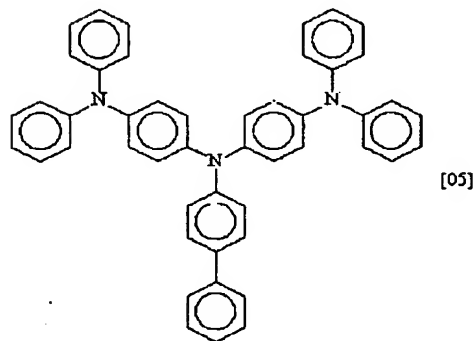
【化3】



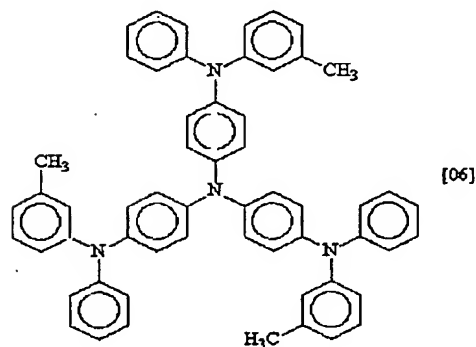
【化4】



【化5】



【化6】



【0036】導電性高分子は一般に導電性が高いため、正孔輸送性のスペーサー層として有効である。また、FeCl<sub>3</sub>等のルイス酸と正孔輸送材料との混合膜も適用可能である。

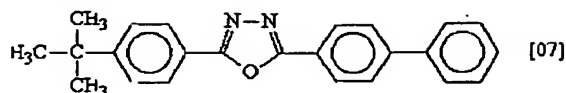
【0037】本発明に用いられる電子輸送材料は特に限定されず、電子輸送材料として通常使用されている化合物であれば何を使用してもよい。電子輸送材料の具体例

としては、例えば、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール[07]、ビス{2-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール}-m-フェニレン[08]等のオキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体([09]、[10]等)、キノリノール系の金属錯体([11]~[14]等)、バソフェナントロリン[15]、バソクプロイン[16]、等が挙げられ

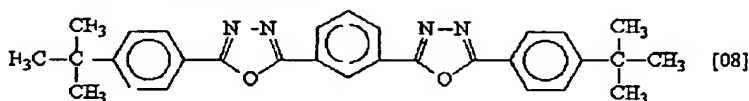
る。

【0038】

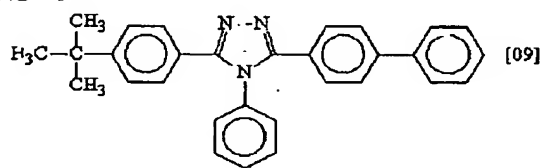
【化7】



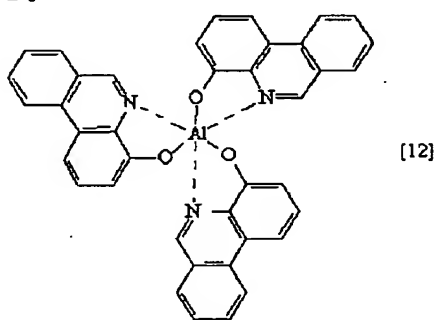
【化8】



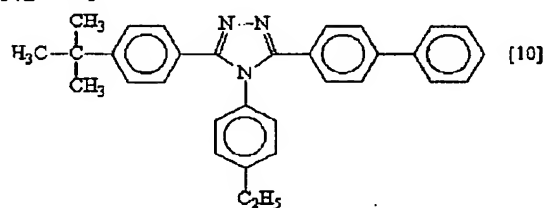
【化9】



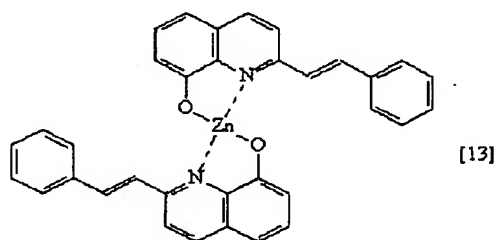
【化12】



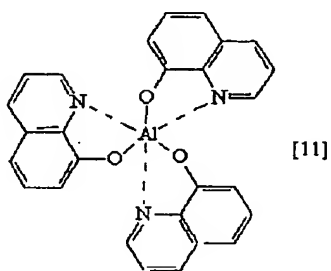
【化10】



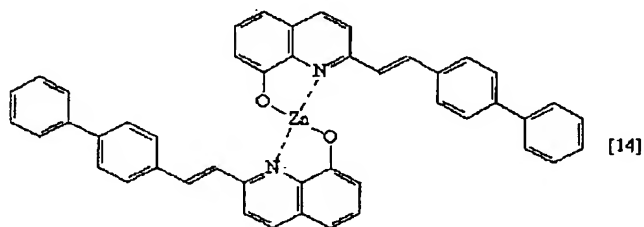
【化13】



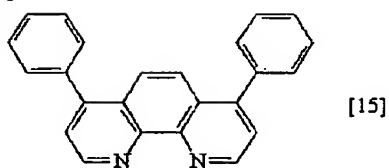
【化11】



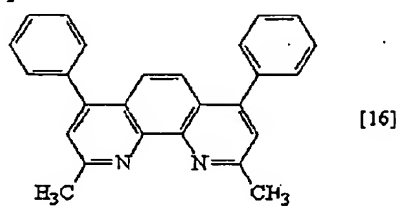
【化14】



【化15】



【化16】





【0039】電子輸送材料と金属との混合膜は、膜厚を厚くしても駆動電圧が低く抑えられるため電子輸送性のスペーサー層として有効である。この場合、電子輸送材料としては、公知の電子輸送材料から適宜選択することができる。また金属としては、公知の金属から適宜選択することができるが、電子輸送性を持たせるためにイオン化ポテンシャルの小さい金属を用いることが好ましい。例えば、Mg、Ca、Li、Cs、Al、等が挙げられる。

【0040】本発明に用いられる発光材料は特に限定されず、発光材料として通常使用されている化合物であれば何を使用してもよい。例えば、ジスチリルアリーレン誘導体（特開平2-247278号公報、特開平5-17765号公報）、クマリン誘導体、ジシアノメチレンピラン誘導体、ペリレン誘導体（特開昭63-264692号公報）、また、芳香環系材料（特開平8-298186、特開平9-268284号公報）やアントラセン系化合物（特開平9-157643号公報、特開平9-268283号公報、特開平10-72581号公報）、キナクリドン誘導体（特開平5-70773号公報）、等が挙げられる。

【0041】有機EL素子の陽極は、正孔を正孔輸送層に注入する役割を担うものであり、4.5eV以上の仕事関数を有することが効果的である。本発明に用いられる陽極材料の具体例としては、酸化インジウム錫合金（ITO）、酸化錫（NESE）、金等が挙げられる。また、陰極としては、電子輸送層又は発光層に電子を注入する目的で、仕事関数の小さい材料が好ましい。陰極材料は特に限定されないが、具体的にはインジウム、アルミニウム、マグネシウム、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、アルミニウム-リチウム合金、アルミニウム-スカンジウム-リチウム合金、マグネシウム-銀合金等を使用できる。

【0042】本発明の有機EL素子の各層の形成方法は特に限定されず、公知の方法を適宜選択できる。例えば、真空蒸着法、分子線蒸着法（MBE法）あるいは溶媒に溶かした溶液のディッピング法、スピンコーティング法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法、等が挙げられる。

【0043】

【実施例】以下、本発明の実施例について詳細に説明する。

（実施例1）本実施例に係わる有機EL素子の断面図を

図2に示した。ガラス基板200上にITOをスパッタリングによってシート抵抗が $20\Omega/\square$ になるように成膜し、陽極201とした。その上にSiOを真空蒸着法にて50nm形成した後、反応性ガスエッチングを行い、SiOからなる回折格子202（周期構造）を形成した。回折格子は、ピッチ700nm、ライン/スペース=1:1とした。

【0044】その上に有機層203として以下の3層を形成した。まず正孔輸送層として、化合物[03]を真空蒸着法にて50nm形成した。次に、発光層として化合物[11]を真空蒸着法にて60nm形成した。次に、電子輸送層として化合物[16]とマグネシウムを蒸着速度比2:1で真空蒸着法にて共蒸着した膜を400nm形成した。

【0045】その後、陰極204としてマグネシウム-銀合金を蒸着速度比10:1で真空蒸着法にて共蒸着した膜を150nm形成して有機EL素子を作製した。この素子に $5\text{mA}/\text{cm}^2$ の直流電圧を印加したところ、 $372\text{cd}/\text{m}^2$ の発光が得られた。下記比較例と比べて発光効率が向上していることが確認された。

【0046】（比較例）本比較例に係わる有機EL素子の断面図を図3に示した。ガラス基板300上にITOをスパッタリングによってシート抵抗が $20\Omega/\square$ になるように成膜し、陽極301とした。

【0047】その上に有機層302として以下の3層を形成した。まず正孔輸送層として、化合物[03]を真空蒸着法にて50nm形成した。次に、発光層として化合物[11]を真空蒸着法にて60nm形成した。次に、電子輸送層として化合物[16]とマグネシウムを蒸着速度比2:1で真空蒸着法にて共蒸着した膜を400nm形成した。

【0048】その後、陰極303としてマグネシウム-銀合金を蒸着速度比10:1で真空蒸着法にて共蒸着した膜を150nm形成して有機EL素子を作製した。この素子に $5\text{mA}/\text{cm}^2$ の直流電圧を印加したところ、 $143\text{cd}/\text{m}^2$ の発光が得られた。

【0049】（実施例2～8）電子輸送層の膜厚を表1のようにそれぞれ変化させたこと以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。これらの素子に $5\text{mA}/\text{cm}^2$ の直流電圧を印加したときの発光輝度を表1に示した。

【0050】

【表1】

実施例	電子輸送層膜厚	発光輝度
2	50 nm	168 cd/m <sup>2</sup>
3	70 nm	159 cd/m <sup>2</sup>
4	100 nm	312 cd/m <sup>2</sup>
5	150 nm	360 cd/m <sup>2</sup>
6	200 nm	405 cd/m <sup>2</sup>
7	700 nm	396 cd/m <sup>2</sup>
8	1 μm	381 cd/m <sup>2</sup>

【0051】（実施例9）SiO<sub>2</sub>のパターンを図4に示したような2次元の回折格子としたこと以外は、実施例1と同様の方法で有機EL素子を作製した。SiO<sub>2</sub>は符号400で示したように四角いドットになっている。2次元の回折格子は、縦方向、横方向ともにピッチ700 nm、ライン/スペース=1:1とした。この素子に5 mA/cm<sup>2</sup>の直流電圧を印加したところ、489 cd/m<sup>2</sup>の発光が得られた。

【0052】（実施例10）本実施例に係わる有機EL素子の断面図を図5に示した。水酸化インジウムと無水塩化第二スズからなるコロイド粒子を塩化インジウム水溶液に超音波分散し、酢酸、ポリビニルアルコールを添加して調製した塗布液を作成し、これをガラス基板500上にディップコートによって成膜した後、高温処理することによって、高屈折率層となる膜厚1.3 μmのITO膜501を形成した。その上にSiO<sub>2</sub>を真空蒸着法にて50 nm形成した後、反応性ガスエッチングを行い、SiO<sub>2</sub>からなる回折格子502を形成した。回折格子は、ピッチ700 nm、ライン/スペース=1:1とした。

【0053】その上に有機層503として以下の2層を形成した。まず正孔輸送層として、化合物[03]を真空蒸着法にて60 nm形成した。次に、発光層として化合物[11]を真空蒸着法にて80 nm形成した。

【0054】次に、陰極504としてマグネシウム-銀合金を蒸着速度比10:1で真空蒸着法にて共蒸着した膜を150 nm形成して有機EL素子を作成した。この素子に5 mA/cm<sup>2</sup>の直流電圧を印加したところ、287 cd/m<sup>2</sup>の発光が得られた。

【0055】（実施例11）本実施例に係わる有機EL素子の断面図を図5に示した。実施例10と同様にしてITO、SiO<sub>2</sub>を形成した。その上に有機層503として以下の3層を形成した。まず正孔輸送層として、化合物[03]を真空蒸着法にて50 nm形成した。次に、発光層として化合物[11]を真空蒸着法にて60 nm形成した。次に、電子輸送層として化合物[16]とマグネシウムを蒸着速度比2:1で真空蒸着法にて共蒸着した膜を400 nm形成した。

【0056】次に、陰極504としてマグネシウム-銀合金を蒸着速度比10:1で真空蒸着法にて共蒸着した膜を150 nm形成して有機EL素子を作成した。この素子に5 mA/cm<sup>2</sup>の直流電圧を印加したところ、3

68 cd/m<sup>2</sup>の発光が得られた。

【0057】（実施例12）本実施例に係わる有機EL素子の断面図を図5に示した。実施例10と同様にしてガラス基板500上に高屈折率層となる膜厚1.3 μmのITO膜を形成した。その上に、ITOをスパッタリングによって80 nm成膜し、ITO膜501とした。

【0058】その上にSiO<sub>2</sub>を真空蒸着法にて50 nm形成した後、反応性ガスエッチングを行い、SiO<sub>2</sub>からなる回折格子502を形成した。回折格子は、ピッチ700 nm、ライン/スペース=1:1とした。

【0059】その上に有機層503として以下の2層を形成した。まず正孔輸送層として、化合物[03]を真空蒸着法にて50 nm形成した。次に、発光層として化合物[11]を真空蒸着法にて60 nm形成した。次に、電子輸送層として化合物[16]とマグネシウムを蒸着速度比2:1で真空蒸着法にて共蒸着した膜を400 nm形成した。

【0060】次に、陰極504としてマグネシウム-銀合金を蒸着速度比10:1で真空蒸着法にて共蒸着した膜を150 nm形成して有機EL素子を作成した。この素子に5 mA/cm<sup>2</sup>の直流電圧を印加したところ、418 cd/m<sup>2</sup>の発光が得られた。

【0061】（実施例13）本実施例に係わる有機EL素子の断面図を図6に示した。Ti(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>を無水エタノールで希釈し、攪拌しながら塩酸を無水エタノールで希釈した溶液を滴下して透明なゾル（塗布液）を調製し、これをガラス基板600上にディップコートによって成膜した後、高温処理することによって、酸化チタン膜を形成した。このコーティング工程を10回程度繰り返すことにより、高屈折率層となる膜厚0.9 μmの酸化チタン層601を形成した。

【0062】次に、ITOをスパッタリングによってシート抵抗が20 Ω/□になるように成膜し、陽極602とした。その上にSiO<sub>2</sub>を真空蒸着法にて50 nm形成した後、反応性ガスエッチングを行い、SiO<sub>2</sub>からなる回折格子603を形成した。回折格子は、ピッチ700 nm、ライン/スペース=1:1とした。

【0063】その上に有機層604として以下の2層を形成した。まず正孔輸送層として、化合物[03]を真空蒸着法にて50 nm形成した。次に、発光層として化合物[11]を真空蒸着法にて60 nm形成した。次に、電子輸送層として化合物[16]とマグネシウムを

蒸着速度比2:1で真空蒸着法にて共蒸着した膜を400nm形成した。

【0064】次に、陰極605としてマグネシウム-銀合金を蒸着速度比10:1で真空蒸着法にて共蒸着した膜を150nm形成して有機EL素子を作成した。この素子に5mA/cm<sup>2</sup>の直流電圧を印加したところ、431cd/m<sup>2</sup>の発光が得られた。

【0065】(実施例14)本実施例に係わる有機EL素子の断面図を図7に示した。実施例13と同様にしてガラス基板700上に膜厚0.9μmの酸化チタン層を形成したが、最後のコーティング工程において、シリコン基板上にピッチ800nm、ライン/スペース=1:1、深さ50nmの回折格子のパターン(図8)を形成した基板を塗布面に押し付けて高温処理を行った。高温処理後に周期構造を形成した基板を離すと、周期構造を形成した基板のパターンが転写された酸化チタン層701が形成された。

【0066】次に、ITOをスパッタリングによってシート抵抗が20Ω/□になるように成膜し、陽極702とした。その上に有機層703として以下の2層を形成した。まず正孔輸送層として、化合物[03]を真空蒸着法にて50nm形成した。次に、発光層として化合物[11]を真空蒸着法にて60nm形成した。次に、電子輸送層として化合物[16]とマグネシウムを蒸着速度比2:1で真空蒸着法にて共蒸着した膜を400nm形成した。

【0067】次に、陰極704としてマグネシウム-銀合金を蒸着速度比10:1で真空蒸着法にて共蒸着した膜を150nm形成して有機EL素子を作成した。この素子に5mA/cm<sup>2</sup>の直流電圧を印加したところ、399cd/m<sup>2</sup>の発光が得られた。

【0068】(実施例15)本実施例に係わる有機EL素子の断面図を図9に示した。Ti(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>を無水エタノールで希釈し、攪拌しながら塩酸を無水エタノールで希釈した溶液を滴下して透明なゾル(塗布液)を調製し、さらにSiO<sub>2</sub>の微小球(平均粒径280nm)を分散させて、これをガラス基板900上にディップコートによって成膜した後、高温処理することによって、SiO<sub>2</sub>の微小球を分散した酸化チタン層901を形成した。その上にさらに実施例13と同様にして高屈折率層となる膜厚0.9μmの酸化チタン層902を形成した。

【0069】次に、ITOをスパッタリングによってシート抵抗が20Ω/□になるように成膜し、陽極903とした。その上に有機層904として以下の2層を形成した。まず正孔輸送層として、化合物[03]を真空蒸着法にて50nm形成した。次に、発光層として化合物[11]を真空蒸着法にて60nm形成した。次に、電子輸送層として化合物[16]とマグネシウムを蒸着速度比2:1で真空蒸着法にて共蒸着した膜を400nm

形成した。

【0070】次に、陰極905としてマグネシウム-銀合金を蒸着速度比10:1で真空蒸着法にて共蒸着した膜を150nm形成して有機EL素子を作成した。この素子に5mA/cm<sup>2</sup>の直流電圧を印加したところ、391cd/m<sup>2</sup>の発光が得られた。

【0071】(実施例16)SiOからなる回折格子を図10に示したような2次元のパターンとした以外は、実施例13と同様にして有機EL素子を作成した。SiOは1000で示したように四角いドットになっている。2次元の回折格子は、縦方向、横方向ともにピッチ700nm、ライン/スペース=1:1とした。この素子に5mA/cm<sup>2</sup>の直流電圧を印加したところ、445cd/m<sup>2</sup>の発光が得られた。

【0072】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明によれば高効率の有機EL素子を得ることができる。また、本発明の製造方法によれば高効率の有機EL素子を容易に製造することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機EL素子の断面図である。

【図2】本発明に係わる有機EL素子の一例の断面図である。

【図3】比較例の有機EL素子の断面図である。

【図4】本発明に係わる回折格子パターンである。

【図5】本発明に係わる有機EL素子の一例の断面図である。

【図6】本発明に係わる有機EL素子の一例の断面図である。

【図7】本発明に係わる有機EL素子の一例の断面図である。

【図8】レプリカ法に用いる周期構造を形成した基板の1例の断面図である。

【図9】本発明に係わる有機EL素子の一例の断面図である。

【図10】本発明に係わる回折格子パターンである。

【符号の説明】

100 ITO基板

101 有機膜

102 陰極

200 ガラス基板

201 陽極

202 SiO

203 有機層

204 陰極

300 ガラス基板

301 陽極

302 有機層

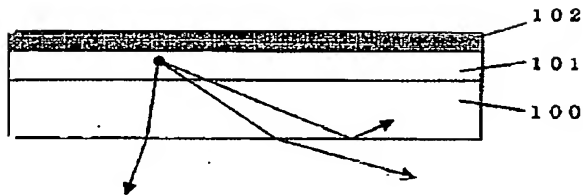
303 陰極

400 SiO

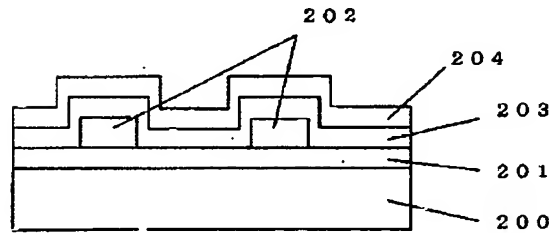
500 ガラス基板  
501 ITO膜  
502 SiO<sub>2</sub>  
503 有機層  
504 陰極  
600 ガラス基板  
601 酸化チタン層  
602 ITO膜  
603 SiO<sub>2</sub>  
604 有機層  
605 陰極  
700 ガラス基板

701 酸化チタン層  
702 ITO膜  
703 有機層  
704 陰極  
900 ガラス基板  
901 SiO<sub>2</sub>の微小球を分散した酸化チタン層  
902 酸化チタン層  
903 ITO膜  
904 有機層  
905 陰極  
1000 SiO<sub>2</sub>

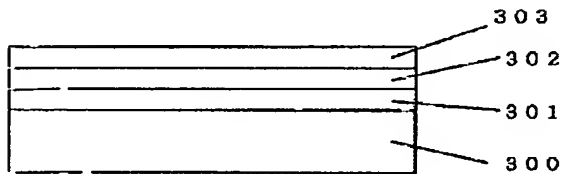
【図1】



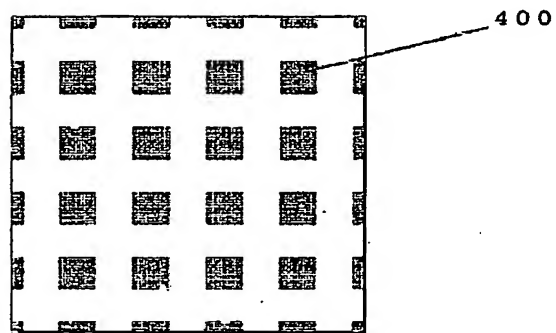
【図2】



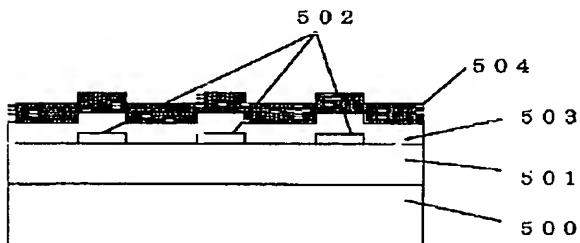
【図3】



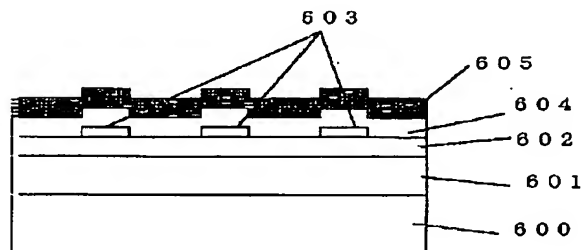
【図4】



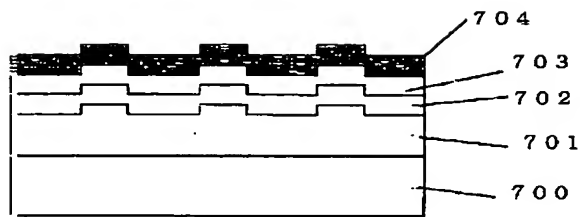
【図5】



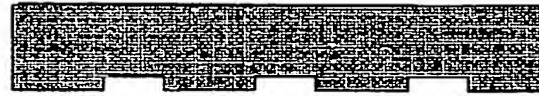
【図6】



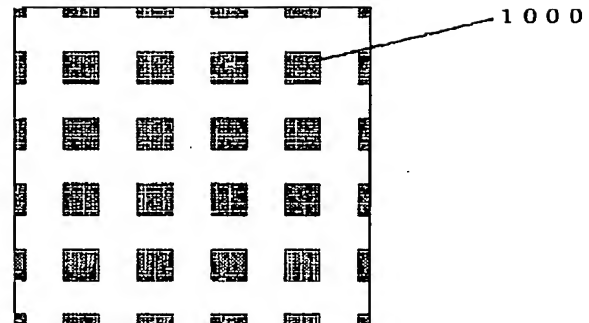
【図7】



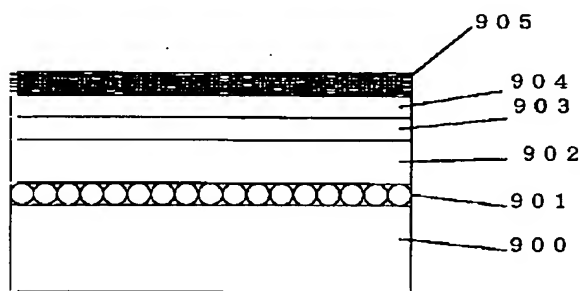
【図8】



【図10】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 石川 仁志  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(72)発明者 東口 達  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(72)発明者 森岡 由紀子  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB18 CA01 CB01 DA01  
DB03 EA04 EB00 FA01

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**